AUS DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITAT BRESLAU.

AMMONIAK-PARTIALDRUCKE ÜBER AMMONIAKALISCHEN METALLSALZLÖSUNGEN,

EIN BEITRAG ZUR ELEKTROAFFINITÄTSTHEORIE.

INAUGURAL-DISSERTATION,

WELCHE

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

MIT

GENEHMIGUNG DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER KÖNIGL. UNIVERSITÄT BRESLAU

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

AM MONTAG, DEN 13. AUGUST 1900, MITTAGS 12 UHR
IN DER AULA LEOPOLDINA

ÖFFENTLICH VERTEIDIGEN WIRD

WILHELM GAUS,

ASSISTENT AM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT BRESLAU.

OPPONENTEN:

HERR CAND. PHIL. K. JAROSS.
HERR CAND. PHIL. E. RIEGER.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1900.

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546302_0061

Vorliegende Arbeit wurde im Sommer-Semester 1899 und im Winter-Semester 1899/1900 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Geheimen Regierungsrat Professor Dr. **Ladenburg,**

für das mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse, und meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Professor Dr. **Abegg,**

für die Anregung und bereitwillige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der folgenden Arbeit zu teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

I. Einleitung.

Abegg und Bodländer haben in der von ihnen aufgestellten Elektroaffinitätstheorie[1] ein Maſs für die mehr oder weniger groſse chemische Energie der Radikale in ihrer Fähigkeit, Ionenladungen festzuhalten, gesucht. Wenn man nach dem Beispiele Nernst's[2] die Ionen als gesättigte chemische Verbindungen der Radikale mit dem materiell gedachten Elektron auffaſst, eine Anschauung, welche die im folgenden mitzuteilenden Resultate sehr anschaulich werden läſst und auch neuerdings bei rein physikalischen Erscheinungen sich bewährt, so ist die Neigung zur Ionenbildung weiter nichts, als der Verwandtschaftsgrad der Radikale zum Elektron.

Es ist leicht ersichtlich, daſs die Affinität der Radikale zum Elektron uns ein bequemeres und besseres Maſs für die chemische Energie derselben giebt, als ihr Verwandschaftsgrad zu anderen Radikalen. Einmal lassen sich weitaus die meisten Radikale in Verbindungen des Elektrons, d. h. in Ionen, überführen, während die Verbindungsfähigkeit der Atome untereinander viel beschränkter ist. Sodann ist aber die Elektroaffinität einer direkten Messung fähig, denn die Zersetzungsspannung liefert uns direkt ein Maſs für die „Haftintensität" des Elektrons am Atom, ebenso die elektromotorische Kraft des betreffenden Radikals.

Dagegen lässt sich die freie Bildungsenergie der Atomverbindungen nicht direkt ermitteln. Ein ungefähres Maſs der chemischen Energie der Radikale liefert uns die Bildungswärme ihrer Verbindungen. Indessen giebt uns die Bildungswärme nicht die maximale Arbeit an, welche bei der Vereinigung zweier Radikale

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **20**, 453. 1899.

[2] Nernst, theoret. Chem. (3. Aufl. 1900) S. 346.

geliefert wird, ferner setzt sie sich auch nicht additiv aus zwei Bestandteilen zusammen, deren einer dem positiven, der andere dem negativen Radikal zugehört.

Nun stellen sich aber auch bei der Messung der Zersetzungsspannungen der Ionen einige Schwierigkeiten ein, welche auch diese Zahlen als nicht vollkommen exakt erscheinen lassen.

Die Zersetzungsspannung ändert sich bekanntlich mit der Konzentration der Ionen nicht unbeträchtlich; jede Abnahme der Ionenkonzentration auf ihren zehnten Teil bewirkt für einwertige Ionen eine Zunahme der Zersetzungsspannung um 0.058 Volt. Dieser Einfluſs lieſse sich beseitigen, indem man die zu messenden Stoffe in gleicher Konzentration ihrer Ionen herstellte, doch läſst sich bei vielen Elementen, namentlich bei den schwachen Elektrolyten, die Konzentration der Ionen nicht über einen vielfach äuſserst geringen Betrag ausdehnen. Auſserdem ist die Ionenkonzentration nicht in allen Fällen zu ermitteln.

Es spielt weiterhin auch die Konzentration der entladenen Radikale eine Rolle. Die Zersetzungsspannungen würden uns nur in dem Falle exakte Zahlen für die Elektroaffinität liefern, wenn die Konzentration der entladenen Radikale gleich derjenigen der Ionen wäre. Dies ist aber sicherlich nie der Fall, denn die Anzahl der in der Lösung vorhandenen freien Atome ist so gering, daſs sie sich bis jetzt noch nicht haben nachweisen lassen. Nimmt man an, daſs die Atomlöslichkeit der verschiedenen Elemente annähernd die gleiche ist, und zu dieser Annahme scheint man einige Berechtigung zu haben, so würden die gefundenen Zersetzungsspannungen, wenn auch nicht genau die Haftintensität messen, so doch in ihrer Reihenfolge einen Vergleichsmaſsstab derselben bilden.

Es giebt aber noch andere Hilfsmittel, um die verschiedene Elektroaffinität der Radikale festzustellen. Solche Hilfsmittel sind uns in der schon erwähnten Arbeit von Abegg und Bodländer gegeben.[1] Danach läſst sich die Haftintensität des Elektrons am Radikal beurteilen aus der Löslichkeit der betreffenden Salze, ferner aus ihren Dissoziationsgraden und endlich aus der Neigung zur Komplexbildung.

Um den Zusammenhang zwischen der Elektroaffinität und der Neigung zur Komplexbildung zu erläutern, diene folgende Anschauung.

---

[1] l. c.

Im engsten Zusammenhange mit der chemischen Energie der metallischen Elemente steht ihr Atomvolum. Die chemische Energie wächst mit dem Atomvolum. Die gröfsten Atomvolumina besitzen die Alkalien Cs, Rb, K, Na, sie werden dann periodisch kleiner bei den Metallen der Erdalkalien und erreichen bei den Schwermetallen und schliefslich bei den Edelmetallen ein Minimum.

Man kann sich nun leicht vorstellen, dafs die elektrischen Ladungen an den grofsen Atomvolumen der unedlen, also stark elektroaffinen, Metalle viel besser haften, als an den kleinen der edleren Metalle, da sie auf letzteren ein höheres Potential erhalten.

Es wird infolgedessen leicht sein, den Ionen der Edelmetalle ihre Ladungen zu entziehen, während es zu diesem Zwecke bei den stark elektroaffinen Ionen einer starken Spannung bedarf. Aus demselben Grunde gehen die Salze der elektroaffinen Metalle in wässeriger Lösung leicht in Ionenzustand über, während die edlen Metalle nur in ganz untergeordnetem Mafse als Ionen vorkommen.

Nun besitzt das Wasser als Lösungsmittel eine starke elektrolytisch dissoziierende Kraft und drängt gleichsam den freien Atomen der Metalle elektrische Ladungen auf. Da aber das geringe Atomvolum der edleren Metalle diesem Bestreben entgegensteht, so vergröfsert sich das Volum des Metallatoms durch Aufnahme irgend eines elektrisch neutralen Körpers, des „Neutralteils“, und kann nun mit grösserer Leichtigkeit die elektrische Ladung aufnehmen und festhalten. Die Neigung zur Komplexbildung giebt uns also direkt ein Mafs für die Elektroaffinität eines Radikals an.

Um vergleichbares Zahlenmaterial zu haben, mufs man zur Untersuchung natürlich Komplexe wählen, bei denen die verschiedensten Einzelionen stets mit dem gleichen Neutralteil verbunden vorkommen. Derartige Komplexe sind z. B. die Hydrate.

Als quantitative Messungsmethode der Neigung zur Hydratisierung kann uns die Ermittelung der Wasserdampfpartialdrucke der verschiedenen festen Metallsalze dienen, denn je labiler die Verbindung des Salzes mit seinem Krystallwasser ist, um so höher ist die Tension des Wasserdampfes.

Derartige Messungen von Partialdrucken sind, zu diesem Zwecke wenigstens, noch nicht ausgeführt, dagegen geht aus Messungen einiger Wasserdampftensionen, die zu anderen Zwecken von Müller-

Erzbach[1] und Frowein[2] ermittelt wurden, die Richtigkeit dieser Anschauungen hervor. Die nachfolgende Tabelle giebt unter r. D die relativen Wasserdampftensionen, unter A die Atomvolumina der entsprechenden Metalle an:

	r. D		r. D	A
$CaCl_2.2H_2O$	0.05 (15°)	$CaCl_2.6H_2O$	0.19 (15°)	25.4
$SrCl_2.2H_2O$	—	$SrCl_2.6H_2O$	0.26 (15°)	34.9
$BaCl_2.2H_2O$	0.19 (18°)	$BaCl_2.6H_2O$	—	36.5

Umfangreiche vergleichbare Messungen von Krystallwassertensionen sind jedoch kaum zu erhalten, aus praktischen Gründen. Einmal liegt die Schwierigkeit vor, zu entscheiden, welche Hydratationsstufen der verschiedenen Salze einander gleichwertig sind, andererseits hat auf die Krystallwasserbindung auch das Anion einen bedeutenden Einfluſs, welcher wohl so zu erklären ist, daſs das Wasser infolge seines vollständig neutralen Charakters sich sowohl dem Anion, als auch dem Kation als Neutralteil anlagern kann.

Eine andere Klasse von komplexen Metallsalzen, die der Messung besser zugänglich sind, bilden die komplexen Ammoniaksalze. Die Brauchbarkeit dieser Komplexe für die betreffenden Messungen liegt vor allem darin, daſs ihr Gebiet ein sehr umfangreiches ist. Komplexe Ammoniakverbindungen sind von der Mehrzahl der Metallsalze bekannt und in fester Form hergestellt; in wässeriger Lösung existieren sicherlich noch viel mehr. Um den Grad der Neigung der Kationen zur Addition von Ammoniak zu bestimmen, kann man sich ebenfalls der Dampftensionsmethode bedienen. Man kann zu diesem Zwecke die festen Ammoniakkomplexe herstellen und ihre Ammoniakpartialdrucke untersuchen. Diese Methode ist aber mit demselben Übelstande behaftet, den auch die Bestimmung der Wasserdampftensionen von Hydraten besitzt.

Die Anzahl der Ammoniakkomplexe im festen Zustande ist ebenso beschränkt wie die der festen Hydrate, auch sind die verschiedenen festen Komplexe wechselnder Zusammensetzung nicht ohne weiteres vergleichbar.

Bei den Ammoniakkomplexen hat man jedoch die Möglichkeit, und darin beruht ihr Vorzug vor den Hydraten, sie in wässeriger Lösung zu untersuchen. Man setzt einfach zu wässerigen Am-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 135. 1896.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **21**, 545. 1896; **1**, 5. 1887.

moniaklösungen von bekanntem Gehalte und bekanntem Ammoniakpartialdrucke die verschiedenen zu untersuchenden Metallsalze hinzu, soweit sie keine bleibenden Niederschläge bilden, und bestimmt die Ammoniakpartialdrucke; die Erniedrigung des Druckes gegenüber dem Ammoniakdrucke reiner Ammoniaklösung giebt uns dann ein Maſs für die Begierde der Kationen, Ammoniak zu addieren. Bei dieser Art, die Stabilität der Ammoniakkomplexe zu messen, ist man auch unabhängig von der Art der Anionen, da Ammoniakkomplexe mit Anionen seither nicht bekannt sind, während Hydrate sowohl von Kationen wie von Anionen bekannt sind.

Die Wahrscheinlichkeit der Annahme, dass mit der edleren Natur der Metalle die Stabilität ihrer Ammoniakkomplexe wächst, wird durch einige schon bekannte Thatsachen begründet. So sind von den stark positiven Alkaliionen keine Komplexe mit Ammoniak bekannt, die Erdalkalien bilden solche schon in beschränkter Zahl, geradezu typisch sind sie für Cu, Ag, Co, Ni, Cr, Pt, etc. Kommen Ammoniakkomplexe bei Kationen wechselnder Valenz vor, so halten die Ionen höherer Valenz, weil sie schwächer elektroaffinen Charakter haben, das Ammoniak fester, als die Ionen geringerer Wertigkeit. So z. B. verlieren die festen Ammoniakkomplexe des einwertigen Hg, sowie die des zweiwertigen Co ihr Ammoniak schon bei Zimmertemperatur an der Luft, während die Komplexe des zweiwertigen Hg und des dreiwertigen Co dies nicht thun.

II. Dynamische Methode der Dampfdruckmessung.

Versuchsanordnung.

Da man von vornherein annehmen muſste, daſs die Ammoniaktensionen der Komplexe nachstehender Metalle nur geringe Differenzen aufweisen würden, so handelte es sich hauptsächlich darum, eine empfindliche Methode ausfindig zu machen, mittels deren man die Partialdrucke mit einer solchen Genauigkeit bestimmen konnte, daſs ihre Differenzen noch zu sicheren Schlüssen berechtigten. Eine derartige Methode, welche bei sehr sorgfältiger Handhabung eine Genauigkeit von 0.2 % ergab, fand sich in einer dynamischen Methode, wie sie ähnlich von Gahl[1] vor kurzem beschrieben worden ist.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 178. 1900.

Es wird ein bekanntes Volum eines indifferenten Gases mit der ammoniakalischen Flüssigkeit in innige Berührung gebracht, so dafs sich der Gleichgewichtszustand des Ammoniaks in der Gasphase zu dem in der Flüssigkeitsphase vollkommen herstellt. Das mit NH_3 beladene Gas wird dann in ein bekanntes Volum verdünnter Säure von festgestelltem Titer geleitet, welche das NH_3 absorbiert. Aus der Leitfähigkeitsabnahme der Säure bei der Umwandlung in ihr Ammonsalz kann man dann die Anzahl Mol NH_3 bestimmen, welche von der Säure aufgenommen wurden.

Die praktische Ausführung gestaltete ich folgendermafsen:

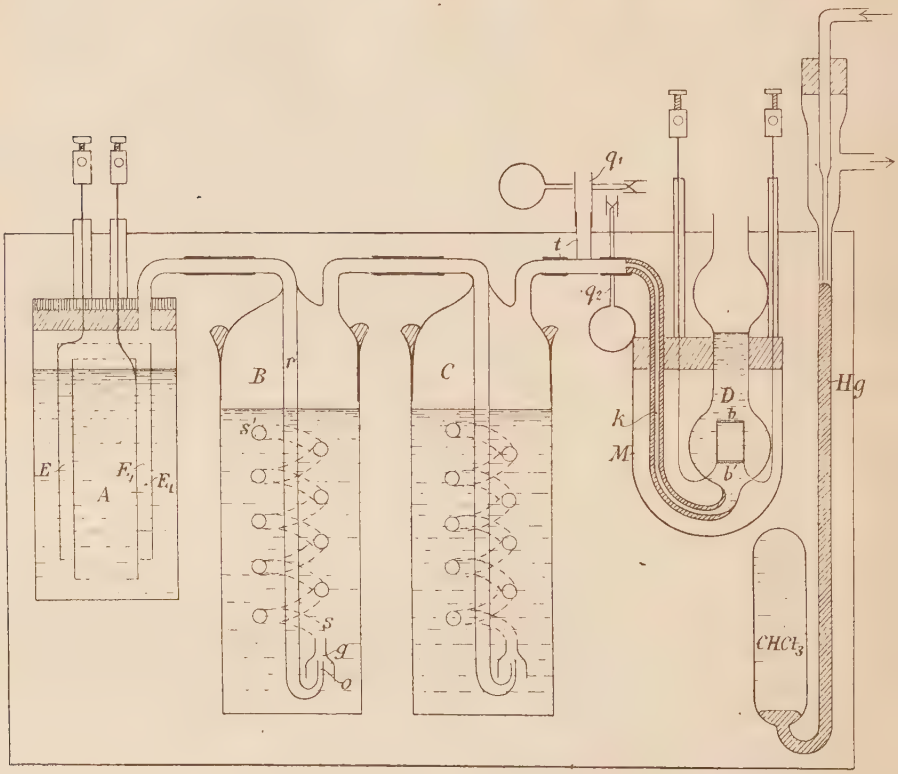

Fig. 1.

Zur Entwickelung eines konstanten Gasstromes, dessen Volum sich jederzeit messen liefs, diente ein Knallgasvoltameter *A*. Dasselbe besafs als Elektroden zwei konzentrisch in einander gestellte Nickelbleche *E* und E_1, welche in eine verdünnte Natronlauge von

15% tauchten. Diese Konstruktion ist von Öttel[1] angegeben und soll die Entwickelung von H_2O_2, sowie von O_3 vermeiden. Die Erfahrung lehrte, dafs diese Art Voltameter ausgezeichnet funktionierte. Bei Anwendung reinen Natriumhydroxyds — es wurde das mit Alkohol gereinigte NaOH von Kahlbaum verwandt — zeigte sich, dafs nach monatelangem Gebrauche die Nickelbleche noch vollständig ihre frühere blanke Oberfläche behalten hatten. Bei Anwendung unreinen Natriumhydroxyds bedeckten sich die Anoden mit einer dünnen braunen Schicht, vielleicht von Eisenoxyd. Die Anwendung von Natronlauge als Elektrolyt hat bei diesen Bestimmungen aufserdem noch den Vorzug, dafs das sich entwickelnde Knallgas nicht mit Säuredämpfen beladen ist, welche die Konzentration der ammoniakalischen Lösungen ändern können.

In den Stromkreis, der das Knallgasvoltameter versorgte, waren aufserdem noch eingeschaltet ein Amperemeter, sowie ein Regulierwiderstand zur groben Einstellung, und zur genauen Messung des Stromes ein Kupfervoltameter. Die Füllung des letzteren hatte die Zusammensetzung, wie sie Öttel angiebt.[2] Das Kupfervoltameter diente dazu, um aus der abgeschiedenen Kupfermenge nach Beendigung jeden Versuches die angewandte Knallgasmenge zu berechnen. Aus dem Knallgasvoltameter kommend, passierte das Gas nun zwei Absorptionsflaschen B und C, in denen sich die zu untersuchenden ammoniakalischen Lösungen befanden. Um eine vollständige Sättigung des Gases mit NH_3 zu erreichen, war es nötig, dasselbe möglichst lange mit der Flüssigkeit in Berührung zu lassen, und dies wurde durch folgende Einrichtung bewirkt.

Das aus dem Rohre r bei o austretende Gas wurde verhindert, in Blasen senkrecht in der Flüssigkeit aufzusteigen, denn es mufste unter die über o befindliche Glocke g austreten und dann das gesamte Spiralrohr ss' passieren. Die Zeit, die eine Blase brauchte, um das Spiralrohr zu passieren, dauerte mehrere Sekunden. Da sich zwischen je zwei Blasen eine längere Flüssigkeitssäule befand, die beim Aufsteigen der Blasen mit nach oben gerissen wurde, so wurde gleichzeitig eine Rührung der Flüssigkeit bewirkt.

Eine Konzentrationsänderung des Ammoniaks in der ersten Absorptionsflasche nach langem Hindurchleiten des Gases konnte keine Fehler bedingen, da das in dieser Flasche schon so gut wie gesättigte Gas noch die zweite Flasche passieren mufste, deren

[1] Öttel, Elektrochem. Übungsaufgaben, 1897. S. 5.

[2] Öttel, *Chem. Zeitung* **1893**, 543.

Konzentration sich nicht meſsbar änderte. Daſs bei dieser Versuchsanordnung thatsächlich vollständige Sättigung des Gases mit NH_3 eintritt, bewiesen einige Vorversuche. Die übergeführte Ammoniakmenge erwies sich nämlich bei gleichem Gasvolum stets als dieselbe, gleichviel, ob man das Gas sehr schnell oder langsam durch die Flüssigkeit leitete. Auch nach Entfernung einer Absorptionsflasche trat keine Änderung ein, wodurch zur Genüge bewiesen war, daſs schon in der ersten Flasche vollständig das Gleichgewicht hergestellt wird. Diese Erfahrung erklärt sich aus der groſsen Diffusionsgeschwindigkeit des NH_3 und ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Hantzsch und Sebaldt,[1] die auch bei Verteilungsbestimmungen von NH_3 zwischen zwei flüssigen Systemen fanden, daſs der Gleichgewichtszustand „fast momentan“ eintritt.

Ein Übelstand machte sich zu Anfang bemerkbar, daſs nämlich durch den verhältnismäſsig starken Druck, den das Gas besitzen muſs, um die Flüssigkeitssäulen der beiden Absorptionsflaschen zu überwinden, oft der Helm der Flaschen, welcher eingeschliffen war, gehoben wurde. Dies wurde verhindert durch Verkitten des Helmes mit französischem Marineleim, der ein ausgezeichnetes, zähes und wasserbeständiges Dichtungsmittel darstellt.

Das mit NH_3 beladene Knallgas trat nun in das Meſsinstrument, das Leitfähigkeitsgefäſs *D*. Als Rohr *k*, welches die Verbindung mit dem Leitfähigkeitsgefäſs herstellt, ist ein Kapillarrohr gewählt, um den schädlichen Raum möglichst zu verkleinern. Das Gefäſs *D* enthält zwei platinierte Platinelektroden von je 2 qcm Oberfläche. Durch zwei angeschmolzene Glasstäbchen *b* und *b'* sind die Elektroden gegeneinander fixiert. Das Gefäſs *D* ist, um die zu den Elektroden führenden Platindrähte zu isolieren, von einem Glasmantel *M* umgeben; der Zwischenraum beider Gefäſse ist mit flüssigem Paraffin gefüllt. Der Mantel ist oben mit einem Korkstopfen geschlossen und mit Marineleim gedichtet.

Zwei derartig angeordnete Apparate befanden sich in einem groſsen Blechthermostaten, dessen Temperaturregulierung durch einen Chloroformregulator[2] bewirkt wurde, wie ihn die Zeichnung erläutert. Die Temperaturschwankungen betrugen bei guter Rührung höchstens $\pm 0.01^{\circ}$. Gerührt wurde in ebenso bequemer wie wirksamer Weise durch den Luftstrom eines Wasserstrahlgebläses.[3] Fast sämt-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 265. 1899.

[2] Centnerszwer, *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 14. 1898.

[3] Arrhenius, *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 392. 1893.

liche Versuche sind bei 25° angestellt. Zur Temperaturmessung wurde ein in 0.1° eingeteiltes Thermometer benutzt, das geaicht war mit einem von der physikalischen Reichsanstalt geprüften Thermometer.

Die Füllung der Leitfähigkeitsgefäfse geschah mit einer abgemessen Quantität (10 ccm) Salzsäure von ca. $^1/_{40}$ später $^1/_{100}$ Normalität. Salzsäure wurde deshalb gewählt, weil der Leitfähigkeitsabfall dieser Säure zu ihrem Ammoniumsalze am gröfsten ist. Verluste, welche durch Verdampfen von HCl und H_2O während eines Versuches eintreten könnten, waren nicht zu befürchten, denn der Dampfdruck der HCl ist bei den angewandten Verdünnungen fast unmefsbar, und das Wasser kann nicht merklich verdampfen, da das durchstreichende Gas schon mit Wasserdampf nahezu gesättigt ist.

Es galt nun festzustellen, wie sich die Leitfähigkeit der angewandten HCl ändert bei ihrer successiven Umwandlung in NH_4Cl. Zu diesem Zwecke wurde D mit 10 ccm $n/40$ HCl beschickt und die Flaschen B und C mit ca. $n/1$ wässerigem Ammoniak gefüllt. Nachdem die Salzsäure die Temperatur des Thermostaten (25°) angenommen hatte, wurde ihre Leitfähigkeit gemessen. Darauf wurde der Strom geschlossen, so dafs die Knallgasentwickelung begann. Einige Minuten lang liefs man das mit NH_3 beladene Gas durch das T-Rohr t bei geschlossenem Quetschhahn q_2 entweichen, um überall in den Apparaten Gleichgewicht herzustellen. Sodann wurde der Gasstrom nach Schliefsung von q_1 und Öffnung von q_2 durch die Salzsäure des Leitfähigkeitsgefäfses geschickt und von 30 zu 30 Sek. die Leitfähigkeit bestimmt. Die Messung der Leitfähigkeiten geschah nach der Methode von Kohlrausch mittels Telephons. Der Strom blieb während des Versuches vollkommen konstant. Die gefundenen Leitfähigkeitswerte wurden dann in ein Koordinatensystem eingetragen, dessen Ordinaten sie bildeten, während als Abscissen die Zeiten (30 Sek.) dienten. Den gleichen Zeitintervallen entsprechen natürlich, da der elektrische Strom und damit auch der Knallgasstrom konstant blieben, auch gleiche Ammoniakmengen. Die Kurve des Leitfähigkeitsabfalles verlief, wie die folgende Zeichnung angiebt, vollkommen linear.

Dieses Resultat war auch zu erwarten, da in gleichen Zeiträumen stets gleiche Mengen der schnell wandernden H-Ionen durch die langsamen NH_4-Ionen ersetzt werden. Der plötzliche Knick in der Kurve und ihr so gut wie horizontales Weiterverlaufen zeigt an, dafs hier vollständige Neutralisation eingetreten ist. Das fortan

eintretende NH_3 wird, solange es gegen die NH_4Cl-Menge nicht viel wird, wegen der Massenwirkung der schon vorhandenen bedeutenden NH_4-Konzentration seinerseits nicht mehr merkliche Mengen von OH', also überhaupt von Ionen bilden, so dafs die Leitfähigkeit der Lösung ungeändert bleibt. Erst nach halbstündigem Durchleiten des mit NH_3 gesättigten Gases zeigte sich ein ganz schwaches Wiederansteigen der Leitfähigkeit.

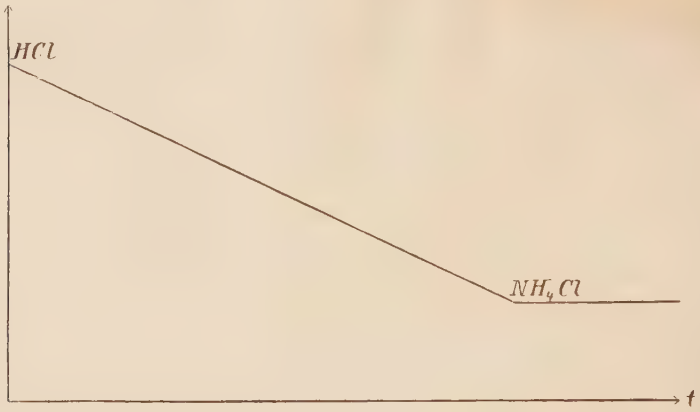

Fig. 2.

Nach dieser Ermittelung des Leitfähigkeitsabfalles von HCl zu NH_4Cl ist es leicht, aus einer gefundenen Leitfähigkeitsabnahme die von der Salzsäure aufgenommene NH_3-Menge zu bestimmen. Es ist die gesuchte Menge:

$$NH_3 = \frac{\text{gemessene Leitfähigkeitsabnahme}}{\text{Gesamtabnahme der Leitfähigkeit}} \cdot \text{HCl-Titer}.$$

Die Berechnung des NH_3-Partialdruckes geschieht dann nach einer Formel, die sich folgendermafsen ableitet. Die gesuchte NH_3-Tension ist:

$$= \frac{\text{ccm } NH_3}{\text{ccm Gesamtgas}} \cdot P.$$

P giebt den Druck an, unter dem das Gas steht, bevor es die Salzsäure passiert. P ist also gleich dem Barometerstande B, vermehrt um die Druckhöhe der Salzsäure im Leitfähigkeitsgefäfse. Letztere beträgt 8 cm, in Quecksilber umgerechnet 6 mm. Die NH_3-Tension ist also:

$$= \frac{\text{ccm } NH_3 . (B + 6)}{\text{ccm Gesamtgas}}.$$

Das Gesamtvolum des Gases setzt sich zusammen aus den Kubikzentimetern NH_3, Knallgas und Wasserdampf.

Da ein Millimol NH_3 unter normalen Verhältnissen den Raum von 22.42 ccm einnimmt, so berechnet sich das Volum der aus der Leitfähigkeitsabnahme ermittelten m Millimol NH_3:

$$= 22.42\, m \left(\frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right).$$

Die Knallgasmenge in Kubikzentimetern ist aus der äquivalenten Cu-Menge des Kupfervoltameters (in g) zu berechnen:

$$= 529.9 \cdot \mathrm{Cu} \left(\frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right).$$

Das Volum des mit dem $NH_3 + H_2 + O_2$ mitgehenden Wasserdampfes ist zu bestimmen aus der bekannten Tension T des Wasserdampfes:

$$= \left[22.42\, m \left(\frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right) + 529.9\, \mathrm{Cu} \left(\frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right) \right] \cdot \frac{T}{B + 6}.$$

Die Tension des Ammoniaks ist also:

$$= \frac{22.42\, m \left(\frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right) (B + 6)}{\left[22.42\, m \left(\frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right) + 529.9\, \mathrm{Cu} \left(\frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right) \right] \left[1 + \frac{T}{B + 6} \right]}.$$

$$= \frac{22.42\, m\, (B + 6)}{(22.42\, m + 529.9\, \mathrm{Cu}) \left(1 + \frac{T}{B + 6} \right)}$$

$$= \frac{B + 6}{\left(1 + \frac{529.9\, \mathrm{Cu}}{22.42\, m} \right) \left(1 + \frac{T}{B + 6} \right)}$$

$$= \frac{(B + 6)^2}{\left(1 + 23.63\, \frac{\mathrm{Cu}}{m} \right) (B + 6 + T)}.$$

Zu erwähnen ist, dafs bei dieser Berechnung der Versuche die Tension des Wasserdampfes über den ammoniakalischen Lösungen gleich der Tension über reinem Wasser gesetzt wurde, was für n-NH_3-Lösung etwa 2 % Erniedrigung von T bedingt, eine Korrektion, die wie aus der Formel ersichtlich, bedeutungslos bleibt.

Die Ausführung einer NH_3-Dampfdruckmessung gestaltet sich nun folgendermafsen:

Zuerst werden die beiden Absorptionsflaschen B und C mit der ammoniakalischen Lösung, und das Leitfähigkeitsgefäfs D mit 10 ccm einer $n/40$ resp. $n/100$ HCl gefüllt. Nachdem alle Gefäfse die Temperatur des Thermostaten angenommen haben, schliefst man den elektrischen Strom, welcher ca. 1.5—2 Amp. stark ist, und läfst das sich entwickelnde Knallgas samt dem mitgenommenen NH_3 durch den geöffneten Quetschhahn q_1 entweichen. Nach ca. 2 Minuten kann man annehmen, dafs überall in den Apparaten der Gleichgewichtszustand hergestellt ist; man unterbricht deshalb den Strom und schliefst den Hahn q_1 wieder. Nunmehr setzt man eine gewogene Kupferplatte ins Kupfervoltameter, wodurch der Strom für den eigentlichen Versuch geschlossen wird, und öffnet sofort darauf den Hahn q_2. Jetzt geht der Knallgasstrom durch das Leitfähigkeitsgefäfs, dessen Säure das mitgeführte NH_3 absorbiert. Man verfolgt nun den Abfall der Leitfähigkeit der HCl mit dem Telephon und unterbricht kurz vor dem Sättigungspunkte der HCl den Strom durch Herausnehmen der gewogenen Kupferplatte. Man bestimmt dann die Anzahl Millimol NH_3, welche während des Versuches übergeführt wurden, aus der Leitfähigkeitsänderung, und berechnet nach Wägung der Kupferplatte und Ablesung des Barometerstandes die NH_3-Tension nach der angegebenen Formel.

Die untersuchten ammoniakalischen Lösungen waren gröfstenteils in Bezug auf NH_3 normal. Die Lösungen wurden hergestellt durch Verdünnung des gewöhnlichen konzentrierten Ammoniaks. Auf den Gehalt an Karbonat wurde keine Rücksicht genommen, da er sehr gering war.

Einfluſs der Temperatur auf den NH_3-Partialdruck.

Die ersten Versuche dienten zur Ermittelung der Abhängigkeit des NH_3-Druckes von der Temperatur. Es wurden zu diesem Zwecke die Partialdrucke über normalem NH_3 bei 23°, 25° und 27° gemessen. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

(Siehe Tabelle 1, S. 19).

Die Depression für 2° beträgt also je 1.35 mm. Daraus folgt, dafs die Dampfdruckkurve innerhalb dieses engen Temperaturbereiches noch linear verläuft, mit einem Temperaturkoëffizienten

Tabelle 1.

$n/1$ NH_3

23°		25°		27°	
Hg mm	Im Mittel mm	Hg mm	Im Mittel mm	Hg mm	Im Mittel mm
12.0	12.1	13.45	13.45	14.6	14.8
12.2		13.5		15.0	
11.9		13.44		14.8	
12.2		13.4		14.6	
12.2		13.41		14.8	
11.9		13.52		14.8	
12.0		13.4		14.8	
12.3		—		14.9	

von 0.67 mm pro 1°. Es zeigt sich also, dafs der Dampfdruck ziemlich stark von der Temperatur beeinflufst wird. Hieraus erklären sich auch die relativ grofsen Schwankungen in diesen zuerst gefundenen Dampfdruckwerten, denn bei diesen Versuchen geschah die Temperaturregulierung des Thermostaten noch ohne Thermoregulator nur durch Einstellen der Heizflamme.

Dampfdrucke von verschiedenen Konzentrationen des NH_3.

Die folgenden Messungen galten der Untersuchung, ob bei Ammoniaklösungen bis zu normaler Konzentration wesentliche Abweichungen vom Henry'schen Verteilungssatze stattfinden. Es wurden aufser 1-n NH_3 Lösungen solche von 0.702-n und 0.456-n NH_3 untersucht. Die entsprechenden Dampfdrucke sind:

Tabelle 2.

25°

1-n NH_3	0.702-n NH_3		0.456-n NH_3	
mm	mm	Im Mittel mm	mm	Im Mittel mm
13.45	9.32	9.35	5.94	5.97
	9.37		6.00	

Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, so zeigt sich, dafs die Kurve ziemlich in Übereinstimmung mit dem Henry'-

schen Verteilungssatze nahezu linear verläuft, dafs sich also die Konzentration des NH_3 in der Gasphase proportional der Konzentration in der flüssigen Phase ändert. Daraus geht hervor, wie zu erwarten, dafs bei der geringen Zunahme der Verdünnung die kleine Änderung des kleinen Dissoziationsgrades für den NH_3-Druck nicht von Belang ist.

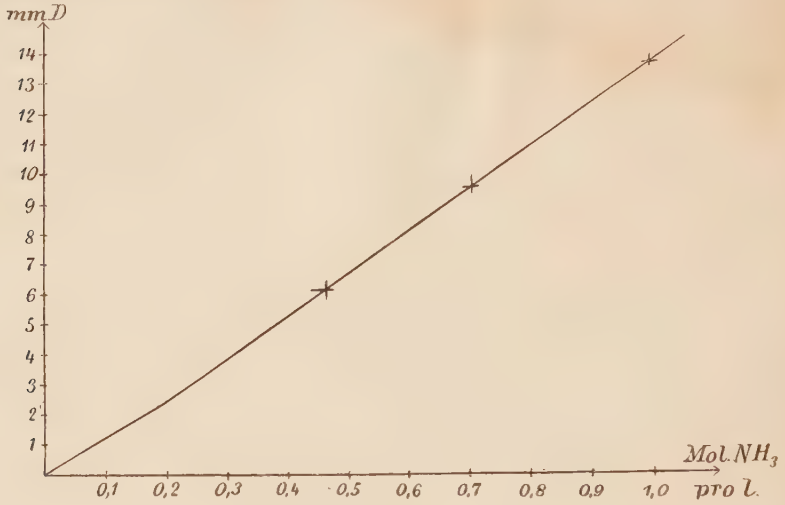

Fig. 3.

Einfluſs gleichioniger Zusätze.

Nach diesen Bestimmungen begannen die Versuche über die Wirkung gleichioniger Zusätze. Zuerst wurde die OH′-Konzentration vermehrt. Es war zu erwarten, dafs durch eine Vermehrung der OH′ infolge Zurückdrängung der Dissoziation der Dampfdruck steigen würde. Da aber die Konzentration der OH′ in wässerigem Ammoniak sicher sehr klein ist, wie die Leitfähigkeitsmessungen ergeben, so konnte man annehmen, dafs die Steigerung des Dampfdruckes nur gering ausfallen würde.

Die Vermehrung der OH′ geschah durch Zusatz von festem NaOH. Zu diesem Zwecke wurde mit Alkohol gereinigtes NaOH benutzt; der Gehalt an freiem NaOH wurde festgestellt durch Ausfällen des Karbonats mit $BaCl_2$ und Titration. Die Prüfung ergab $2\,^0/_0$ Karbonat. Es wurde nun soviel NaOH abgewogen, dafs die ammoniakalische Lösung 0,4fach normal an NaOH war. Die Dampfdrucke von 4 Versuchen waren folgende:

Tabelle 3.

1-n NH_3 + 0.4-n NaOH (25°)

D mm	Im Mittel mm	Tensionsänderung[1] mm
14.95 14.9 15.0 15.0	14.96	+ 1.51

Es zeigte sich, dafs, wie erwartet war, eine Erhöhung des Dampfdruckes eintrat, doch die Erhöhung der Tension um über 10% kann nicht allein auf eine Zurückdrängung der Dissoziation in $NH_4^{\cdot}$ und OH' zurückzuführen sein. Die abnorme Erhöhung des Partialdruckes kann man wohl durch eine Löslichkeitsverminderung des NH_3 in Wasser infolge des Zusatzes eines anderen gelösten Körpers erklären.[2]

Nunmehr wurde eine Vermehrung der $NH_4^{\cdot}$ in der ammoniakalischen Lösung bewirkt durch Zusatz von Ammonsalzen. Dieselben wurden in äquivalenten Mengen zu $n/1$ NH_3-Lösung zugesetzt, so dafs stets der NH_4-Titer des Zusatzes gleichfalls 0.4fach normal war. Da es unvermeidlich war, dafs bei dem Lösen der Salze in der NH_3-Flüssigkeit, sowie bei dem Umfüllen in die Absorptionsflaschen ein, wenn auch geringer Teil des NH_3 aus der Lösung verdampft, so wurden die Lösungen nach den Versuchen titriert und dann die gefundenen Dampfdruckwerte auf 1-n Normalität des NH_3 umgerechnet. Die gemessenen Dampfdrucke sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

(Siehe Tabelle 4, S. 22.)

Aus den Zahlen geht mit Deutlichkeit hervor, dafs der Zusatz von $NH_4^{\cdot}$ in äquivalenter Menge wie OH' nicht, wie erwartet wurde, eine Erhöhung des Dampfdruckes bedingt. Man mufs bedenken, dafs die Werte sich infolge des in Wirklichkeit geringeren Wasservolums, sowie infolge der Löslichkeitserniedrigung noch um ein Geringes verkleinern. Die geringe Dampfdruckerhöhung beim NH_4Cl würde dann auch wegfallen. Es tritt geradezu eine Erniedrigung der Dampfdrucke ein, die man sich vielleicht so erklären könnte, dafs die zugeführten $NH_4^{\cdot}$ einen Teil des gasförmig gelösten NH_3 addieren und Komplexe bilden von etwa der Form $(NH_4)NH_3^{\cdot}$.

[1] Hier wie im folgenden die Differenz gegen salzfreie NH_3-Lösung bedeutend.

[2] Vgl. Rothmund, *Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 401, 1900.

Tabelle 4.

1-*n* NH_3 + NH_4R (25°)

Zusatz von 0.4-*n*	D	Im Mittel	auf 1-*n* NH_3 umgerechnet	Tensionsänderung
NH_4Cl	13.31 13.34 13.35 13.35	13.34	13.54	+0.09
NH_4NO_3	13.15 13.17	13.16	13.43	−0.02
NH_4J	12.82 12.85	12.83	13.2	−0.25
NH_4CNS	12.83 12.82	12.82	13.18	−0.27

Will man die Dampfdruckwerte einer Korrektion unterziehen, dadurch, dafs man die Wassermenge in der Salzlösung auf ihren wirklichen Wert reduziert, so hat man das Volum des in der Lösung befindlichen Salzes zu ermitteln und von dem Gesamtvolum abzuziehen. Das Salzvolum berechnet man nach der Formel:

$$\Delta_v = \frac{M+m}{s} - \frac{m}{s_0}.$$ [1]

In dieser Formel bedeutet:

M die Salzmenge in g,
m g Lösungsmittel,
s das spez. Gewicht des Gemisches,
s_0 das spez. Gewicht des Lösungsmittels.

Das spez. Gewicht des 1-*n* NH_3 ist bei 25° = 0.990.

Die spez. Gewichte der ammoniakalischen Salzlösungen waren:

1-*n* NH_3 + 0.4 Mol.	spez. Gew.
NH_4Cl	0.9995
NH_4NO_3	1.0054
NH_4CNS	1.0002

[1] Nernst, theor. Chem. 3. Aufl. S. 368.

Daraus berechnen sich die Salzvolumina in 1 l Lösung:

0.4 Mol	Salzvolum in Lösung	Volum von 0.4 Mol festen Salzes
NH_4Cl	ca. 12 ccm	14 ccm
NH_4NO_3	„ 17 „	19 „
NH_4CNS	„ 20 „	23 „

Man erkennt daraus, dafs die Korrektion in dieser Beziehung den Wert von 2% nicht übersteigt. Die Dampfdrucke würden also noch 1.2—2% zu hoch sein, wenn man annimmt, dafs nur das Verhältnis $NH_3:H_2O$ dafür in Betracht käme, und das Volum der Lösung keine Rolle spielt.

Die Möglichkeit der Existenz von komplexen Ionen der Form $(NH_4.[NH_3]_n)'$, die obige Befunde erklären könnte, gewinnt durch eine andere Thatsache an Wahrscheinlichkeit. So ist seit längerer Zeit eine Verbindung von NH_3 mit NH_4NO_3 bekannt.[1] Man schreibt zum Teil hier dem NH_3 dieRolle von Krystallammoniak zu, zum Teil wird dieses Salz auch als eine Verbindung der Form $(NH_4NH_3)NO_3$, also als ein Komplexsalz, angesehen. Übrigens besteht kein Gegensatz zwischen diesen beiden Anschauungen, da man auch die Hydrate, mithin auch die entsprechenden NH_3-Verbindungen, als Komplexe ansehen kann. Die Annahme hydratisierter Ionen gewinnt nämlich immer mehr an Wahrscheinlichkeit.[2]

Die auf ihre Wirkung bisher untersuchten Ammonsalze waren Salze einbasischer Säuren. Zur Vervollständigung der Zahlen wurden nun auch Messungen von Dampfdrucken angestellt unter Zusatz von NH_4-Salzen zweibasischer Säuren. Die Normalität des Zusatzes an NH_4-Salz war wieder gleich 0.4. Es wurden verwandt das Sulfat, Oxalat und Tartrat. Die Zahl der anzuwendenden Salze ist insofern beschränkt, als viele zweibasischen NH_4-Salze Ammoniak hydrolytisch abspalten, was natürlich eine beträchtliche Erhöhung des NH_3-Partialdruckes zur Folge haben würde.

Die Messungen ergaben folgende Zahlen:

(Siehe Tabelle 5, S. 24.)

[1] Raoult, *Compt. rend.* **76**, 1261.

[2] Abegg u. Bodländer, l. c. 490.

Tabelle 5.

1-n NH_3 + $(NH_4)_2R$ (25°)

Zusatz von 0.4 Mol	D	Im Mittel	auf 1-n NH_3 umgerechnet	Tensionsänderung
$(NH_4)_2SO_4$	14.10 14.14	14.12	14.42	+0.97
$(NH_4)_2C_2O_4$	13.95 13.97	13.96	14.27	+0.82
$(NH_4)_2C_4H_4O_6$	13.70 13.67	13.69	13.83	+0.38

Ein grofser Unterschied gegenüber der Wirkungsweise der Ammonsalze einbasischer Säuren springt sofort in die Augen. Man erkennt nämlich, dafs die Dampfdrucke bedeutend höher liegen, als die Dampfdrucke bei Zusatz von einbasischen NH_4-Salzen. Die Differenz beträgt fast 1 mm. Während die Ammonsalze einbasischer Säuren den Dampfdruck erniedrigen, wirken die Salze zweibasischer Säuren umgekehrt, sie erhöhen den Druck beträchtlich.

Eine Erklärung dieses eigentümlichen Verhaltens in einer hydrolytischen Abspaltung von NH_3 zu suchen, wäre falsch, denn einerseits besitzen die Lösungen der betreffenden Salze keinen mefsbaren NH_3-Partialdruck, ihre Hydrolyse kann mithin nur sehr gering sein, andererseits müfste sich die Wirkung der Hydrolyse am deutlichsten bei dem NH_4-Salz der schwachen Weinsäure zeigen; die Reihenfolge der Dampfdrucke weist aber auf ein umgekehrtes Verhalten hin.

Ebensowenig kann der Grund in einer gröfseren Konzentration der $NH_4^{\cdot}$ bei den zweibasischen Salzen liegen, denn die Dissoziationsgrade der zweibasischen Säuren sind durchweg geringer, als die der einbasischen. Ein Erklärungsversuch für diesen eigentümlichen Unterschied im Verhalten der ein- und zweibasischen Ammonsalze dürfte ohne eingehendere Untersuchungen in dieser Richtung verfrüht sein.

Analoge Beobachtungen der abnormen Wirkungsweise der NH_4-Salze sind schon früher gemacht, nämlich von Hantzsch und Sebaldt.[1] Sie untersuchten die Verteilung von NH_3 zwischen Wasser und Chloroform bei Zusatz von NH_4Cl zum Wasser und fanden, dafs eine successive Steigerung des Zusatzes von NH_4Cl keine Änderung

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 258, 1899.

des Verteilungskoëffizienten bewirkt, während doch eine Vermehrung der $NH_4^{\cdot}$ im Wasser eine Vergrößerung des ins $CHCl_3$ gehenden Anteils von NH_3 zur Folge haben sollte. Dasselbe Resultat fanden sie bei der Verteilung von Piperidin zwischen Wasser und Benzol unter Zusatz von Piperidiniumchlorid zum Wasser. Das Verteilungsverhältnis änderte sich ebenfalls nicht, trotzdem das Piperidin viel weitgehender dissoziiert ist, als Ammoniak. Andererseits rief aber eine Vermehrung der OH' durch Zusatz von NaOH eine Vergrößerung des ins Benzol gehenden Anteils hervor. Die unter Tabelle 4 angeführten Resultate lassen erkennen, dass bei Zusatz von $NH_4^{\cdot}$ nicht nur keine Vermehrung des in die Gasphase übergehenden Anteils von NH_3 eintritt, hingegen zeigen sie direkt ein Zurückgehen desselben. Die genannten Forscher haben leider keine Untersuchung über die Wirkung eines Zusatzes von zweibasischen Ammonsalzen angestellt.

Dagegen fand Arrhenius[1] bei der Untersuchung des Einflusses von Neutralsalzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat durch Basen ebenfalls einen prinzipiellen Unterschied in der Wirkungsweise der ein- und zweibasischen NH_4-Salze. Arrhenius fand, dass die einbasischen NH_4-Salze die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung durch Ammoniak beträchtlich vermindern, dafs dagegen das Sulfat einen wesentlich geringeren Einfluſs ausübt. Einen ähnlichen, aber den in dieser Arbeit gefundenen Resultaten noch näherstehenden Unterschied in der Wirkungsweise der Salze einbasischer und zweibasischer Säuren fand Arrhenius bei der Einwirkung des Zusatzes von K-, Na- und Ba-Salzen zu den entsprechenden Basen. Das Resultat seiner Messungen drückt er wörtlich so aus:

a) „die untersuchten Salze von Halogenen wie auch die Nitrate erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeit. . . . . .

b) die drei untersuchten Sulfate und Hyposulfit erhöhen alle die Reaktionsgeschwindigkeit.“

Dazu bemerkt Arrhenius noch:

„Auch beim Ammoniak haben die entsprechenden Salze (Sulfat und Oxalat) eine kleinere erniedrigende Wirkung als die Salze einbasischer Säuren.“

Eine Erklärung für diese Erscheinung giebt uns Arrhenius in dieser Arbeit nicht.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **1**, 110, 1887.

Eine Regelmäfsigkeit, die sich in der Wirkungsweise sowohl der einbasischen wie der zweibasischen Ammonsalze findet, ist die folgende:

Die Dampfdrucke steigen durchweg mit zunehmender Elektroaffinität des Anion. Diese Erscheinung läfst sich wohl durch die weitergehende Dissoziation der NH_4-Salze der stärkeren Säuren begründen.

Einfluſs von $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$.

Bei den folgenden Versuchen handelt es sich um Zusatz von KCl und NaCl, welche Salze in der ammoniakalischen Lösung ebenfalls 0.4fach normal waren.

Es war zu erwarten, dafs die starken Ionen von K und Na höchstens in sehr geringem Mafse NH_3 addieren würden. Diese Erwartung wurde bestätigt, denn die in folgender Tabelle angeführten Resultate zeigen, dafs der erniedrigende Einfluss der Addition von NH_3 zur Komplexbildung noch bedeutend überwogen wird von der physikalischen Wirkung der zugesetzten Salze, welche in einer Veränderung des Wassers als Lösungsmittel für NH_3 besteht.

Tabelle 6.

1-*n* NH_3 + RCl (25°)

0.4 Mol	D	im Mittel	auf 1-*n* NH_3 umgerechnet	Tensions änderung
KCl	14.22 14.17	14.19	14.45	+1.00
NaCl	13.96 13.97	13.96	14.24	+0.79

Der Dampfdruck über der ammoniakalischen NaCl-Lösung liegt tiefer, wie der Druck über der entsprechenden KCl-Lösung, woraus man wohl schliefsen darf, dafs $Na^{\cdot}$ als das schwächere Ion schon, wenn auch in geringem Mafse, NH_3 zu addieren vermag. Jedenfalls zeigen die Dampfdruckwerte, dass dem elektropositiveren Ion auch der höhere NH_3-Partialdruck zukommt.

Einfluſs von $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$.

Die nächsten Untersuchungen galten den Metallen der Erdalkalien Ba, Sr, Ca und Mg.

Von den genannten Metallen wurden ebenfalls die Chloride angewandt, und zwar $BaCl_2 . 2H_2O$, $SrCl_2 . 6H_2O$, $CaCl_2 . 6H_2O$, $MgCl_2 . 6H_2O$. Die ammoniakalischen Lösungen enthielten wieder von diesen Salzen je 0,4 Mol pro Liter. Die Lösungen waren also mit den vorher angewandten Lösungen der NH_4-, K- und Na-Salze äquimolekular, nicht äquivalent. Da das Ca-Salz überschüssiges Wasser enthielt, so musste der Ca-Gehalt des angewandten Salzes bestimmt werden, dies geschah durch Titration der Cl′ mit $AgNO_3$. Der Überschufs an Wasser betrug 0.6 %. Beim Lösen des $SrCl_2$ und $BaCl_2$ bildete sich eine schwache Trübung von Karbonat, die sich später als Niederschlag absetzte.

Dieser Niederschlag wurde wegen seiner Geringfügigkeit nicht in Betracht gezogen. Die Lösung von $CaCl_2$ in Wasser blieb vollständig klar. Die ammoniakalischen Flüssigkeiten mufsten nun natürlich auch sorgfältig vor Absorption von CO_2 geschützt werden. Zur Herstellung der Magnesiumlösung mufste ebenfalls wieder zur Bestimmung des überschüssigen Wassers im $MgCl_2 . 6H_2O$ eine Probe titriert werden. Um eine Ausfällung von $Mg(OH)_2$ durch Ammoniak zu vermeiden, wurden 35 g NH_4Cl zugesetzt. Dieser Zusatz kann den Dampfdruck nicht erheblich beeinflussen, da, wie Tabelle 4 zeigt, der NH_3-Druck durch Zusatz von NH_4Cl nicht wesentlich geändert wird. Die Messungen der Dampfdrucke ergaben folgende Zahlen:

Tabelle 7.

1-*n* NH_3 + $R^{II}Cl_2$ (25°)

0.4 Mol	D	Im Mittel	Auf 1-*n* NH_3 umgerechnet	Tensionsänderung
$BaCl_2$	13.28 13.22	13.25	13.43	−0.02 0.27
$SrCl_2$	12.55 12.61	12.58	13.16	−0.29 0.48
$CaCl_2$	12.00 11.92 11.95	11.96	12.68	−0.77 1.24
$MgCl_2$	10.45 10.44 10.41	10.43	11.44	−2.01

Die Drucke liegen sämtlich unterhalb des NH_3-Partialdruckes über reinem wässerigen Ammoniak. Die physikalische Wirkung des Salzzusatzes wird also schon überwogen von dem Bestreben der Metallionen, NH_3 zu addieren.

Bei der Erniedrigung der Dampfdrucke spielt hier allerdings die Addition von NH_3 zur Bildung von Komplexen nicht die einzige Rolle; es ist noch folgender Vorgang in Betracht zu ziehen, der geeignet ist, die aktive NH_3-Menge in der Lösung zu vermindern. Bei dem Versetzen der NH_3-Lösung mit den entsprechenden Metallchloriden verteilt sich der elektronegative Bestandteil des Salzes, also hier Cl, auf die beiden positiven Bestandteile, die sich in der Lösung befinden, also $Me^{\cdot\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$, nach Maßgabe der Stärke der beiden Radikale. Es handelt sich also auch um eine Verteilung einer Säure zwischen zwei verschieden starken Basen. Das Verteilungsverhältnis läßt sich aus den Dissoziationsgraden der Basen berechnen, je stärker die Base, oder was auf dasselbe hinauskommt, das Kation ist, um so mehr wird es von dem Cl für sich beanspruchen, d. h. um so mehr freies NH_3 wird in der Lösung bleiben. Man sieht daraus, daß dieser Einfluß genau in derselben Richtung wirkt, wie die Addition von NH_3 zu Komplexen. Die Dissoziation von NH_4OH — wenn solches überhaupt in meßbarer Menge existiert — zu $NH_4^{\cdot}$ und OH' ist jedoch im Vergleich zu den Dissoziationsgraden von $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ sehr gering, so daß die Verminderung der NH_3-Menge auf diesem Wege jedenfalls in den Hintergrund tritt gegenüber der Verwendung von NH_3 zur Komplexbildung.

Die gefundenen Dampfdruckwerte der Ba-, Sr-, Ca-, und Mg-Lösung geben uns die Elektroaffinitätsreihenfolge der Metalle in der richtigen Weise an. Da die Neigung zur Komplexbildung nach Abegg und Bodländer[1] wahrscheinlich eine Funktion des Atomvolums der Radikale ist, so seien zum Vergleich in der folgenden Tabelle die Atomvolumina der untersuchten Metalle angeführt.

	V	Δ
Ba	36.5	
		1.6
Sr	34.9	
		9.5
Ca	25.4	
		11.5
Mg	13.9	

[1] *Z. anorg. Chem.* **20**, 475.

Die NH_3-Dampfdrucke lassen ferner das gegenseitige Verhältnis der Radikale zu einander erkennen. Wie die Differenzen der Atomvolumina zeigen, steht z. B. Sr dem Ba viel näher wie dem Ca, ein ähnliches Verhältnis kommt in der Differenz der Dampfdrucke untereinander zum Ausdruck.

Den Zusammenhang mit dem Atomvolum kann man am deutlichsten erkennen, wenn man die Tensionsänderungen ΔD der Metallsalze als Ordinaten in ein Koordinatensystem einträgt, dessen Abscissen die Atomvolumina sind.

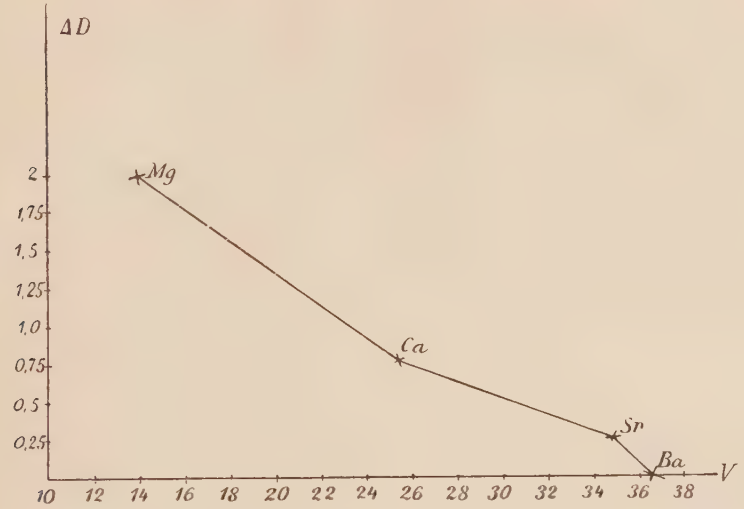

Fig. 4.

Man erhält so eine ziemlich linear verlaufende Kurve. Die kleinen Abweichungen sind mindestens teilweise auf Unsicherheiten der Atomvolumzahlen zurückzuführen.

Einfluſs von $Ag^{\cdot}$.

Die nun folgende Untersuchung hatte die Komplexbildung von AgCl in NH_3 zum Gegenstande. Da sich AgCl in der Konzentration, wie sie bisher angewandt wurde, nicht in Ammoniak löst, so wurde eine gesättigte Lösung von AgCl in Ammoniak benutzt. Zu diesem Zwecke wurde frisch gefälltes und bei 100° getrocknetes AgCl drei Tage lang im Thermostaten bei 25° mit 1000 ccm 1-*n* NH_3-Lösung digeriert. Von dieser so gesättigten Lösung wurde in 50 ccm das Ag auf elektroanalytischem Wege bestimmt. Der Silber-

titer ergab sich zu 0.0491 Atom pro Liter. Sodann wurde der NH_3-Druck dieser Lösung bestimmt.

Tabelle 8.

0.0491-n	D	Im Mittel	Tensions-änderung
AgCl	12.05 12.07	12.06	— 1.39

Hier brauchte nicht auf 1-n NH_3 umgerechnet werden, da die Lösung normal geblieben war. Die bedeutende Abnahme des Partialdruckes trotz der geringen Ag-Konzentration in der Lösung beweist, dafs wir es hier mit einer sehr weitgehenden Komplexbildung zu thun haben. Das gefundene Resultat ist natürlich nicht ohne weiteres mit den früheren Resultaten vergleichbar wegen der verschiedenen Konzentration der Metallsalze in der NH_3-Lösung. Man müfste erst feststellen, wie sich der Dampfdruck mit der Konzentration des Komplexbildners in der Lösung ändert. Jedenfalls würde man bei einer Umrechnung des bei AgCl gefundenen Dampfdruckes auf die Konzentration 0.4-n einen Dampfdruck bekommen, der sehr weit unterhalb der bisher gemessenen liegt.

Bei dem Versuche mit AgCl wurde übrigens als Leitfähigkeitsflüssigkeit nicht mehr $n/40$, sondern $n/100$ HCl benutzt, da bei der geringeren Konzentration der Säure die Messung schneller beendet ist. Zur Kontrolle wurde noch einmal der Dampfdruck von 1-n NH_3-Lösung gemessen, derselbe ergab sich wieder zu 13.45. Die späteren Versuche sind alle mit $n/100$ HCl angestellt.

Die Korrektionen des durch AgCl verminderten Dampfdruckes sind wegen der geringen AgCl-Konzentration zu vernachlässigen, es fällt so fast ganz die Korrektion des Wasservolums weg, ebenso die Korrektion infolge der physikalischen Wirkung der Salzlösung.

Der Einfluſs von $Cu^{\cdot}$.

Dem Silberion am nächsten steht wohl das Ion des einwertigen Kupfers. Die Salze beider Metalle zeigen bemerkenswerte Ähnlichkeiten ihrer chemischen wie physikalischen Eigenschaften. Vor allem auffallend ist die geringe Löslichkeit der Halogensalze, ferner deren Löslichkeit in Ammoniak, in Salzsäure, Thiosulfaten und Chloriden unter Komplexbildung.

Ausgezeichnet sind ferner die Chloride sowohl von Ag wie von Cu^{I} durch ihre Lichtempfindlichkeit. Es lag daher nahe, zu vermuten, dafs auch der Grad der Komplexbildung nicht weit von einander verschieden sei.

Zur Untersuchung des $Cu^{\cdot}$ wurde CuCl hergestellt, und zwar aus einer konzentrierten Lösung von äquivalenten Mengen $CuSO_4$ und NaCl durch Einleiten von SO_2. Es bildet sich hierbei zuerst ein Komplex aus CuCl und $CuCl_2$, was man daran erkennen kann, dafs die grüne Farbe der Lösung in eine dunkelbraune übergeht. Dieser Komplex zerfällt schon beim Verdünnen mit Wasser in CuCl und $CuCl_2$. Nach längerem Einleiten von SO_2 scheidet sich CuCl in kleinen glänzend weifsen Tetraëdern ab. Das abfiltrierte Salz wurde schnell mit SO_2-Wasser und Eisessig gewaschen und bei 100° getrocknet; es blieb dabei vollkommen weifs, ein Zeichen, dafs keine merkliche Oxydation eingetreten war. Von dem so hergestelltem CuCl wurde eine dem beim vorigen Versuche benutzten AgCl äquivalente Menge abgewogen und in 1 l $n/1$ NH_3-Lösung eingetragen, es zeigte sich, dass sich das Salz sehr schwierig löst; nach tagelangem Stehen hatte es sich erst zum Teil in der Flüssigkeit gelöst. Es wurde deshalb eine geringere Menge angewandt, und zwar war die Lösung 0.02fach normal an Cu^{I}.

Auch jetzt trat erst nach stundenlangem Schütteln Lösung ein. Die Lösung hatte nur einen schwachen Stich ins Blaue und mufste unter einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt werden, da sie ohne diese Vorsichtsmafsregel sehr schnell Sauerstoff absorbiert und die tiefblaue Farbe der Cupriammoniakionen annimmt. Das Überfüllen der Lösung in die Absorptionsflaschen geschah in der Weise, dafs letztere erst vollständig mit Wasserstoff gefüllt wurden, und dann die Lösung aus der zum Aufbewahren dienenden Flasche durch Wasserstoff in die Absorptionsgefäfse gedrückt wurde.

Als Gasentwickler bei der Ausführung der Versuche konnten natürlich auch nicht die gewöhnlichen Knallgasvoltameter benutzt werden, da ein grofser Teil des Sauerstoffs von der Cuprolösung absorbiert worden wäre.

Die quantitative Beseitigung des Sauerstoffs aus dem Knallgase durch pyrogallussaures Kalium gelang nicht, es mufste also ein Knallgasvoltameter mit getrennter Entwickelung konstruiert werden. Zu diesem Zwecke wurde die Anodenflüssigkeit von der Kathodenflüssigkeit durch eine Thonzelle getrennt, die, soweit sie nicht in die Flüssigkeit eintauchte, paraffiniert war. Das Paraffinieren hatte

den Zweck, die Diffusion beider Gase durch die poröse Thonzelle zu verhindern. Der erste Versuch scheiterte daran, dafs infolge des hohen Druckes, unter dem der Wasserstoff stand, weil er mehrere Flüssigkeitssäulen überwinden mufste, die Kathodenflüssigkeit durch die Thonzelle zur Anode gedrückt wurde, wodurch man natürlich ein falsches Gasvolum bekam. Es wurde daher auch der Sauerstoff in eine Wasserschicht von der berechneten Höhe geleitet, so dafs beide Gase unter gleichem Drucke standen. Die Resultate waren folgende:

Tabelle 9.

1-*n* NH_3 + CuCl (25°)

0.02-*n*	D	Im Mittel	Tensions-änderung
CuCl	12.99 13.04	13.01	−0.44

Die Dampfdruckerniedrigung stellt sich wiederum als ganz beträchtlich heraus, wenn man die geringe Cu-Konzentration mit in Betracht zieht. Nimmt man an, dafs die Werte der Dampfdruckerniedrigung proportional der Menge des zugesetzten Komplexbildners sind, eine Annahme, die nach später angestellten Versuchen Berechtigung zu haben scheint, und rechnet den NH_3-Dampfdruck über der CuCl-Lösung auf die Konzentration des Silbers (0.0491) um, so erhält man eine Dampfdruckerniedrigung beim CuCl von 1.08 mm. Die Ähnlichkeit des $Cu^{\cdot}$ und $Ag^{\cdot}$ wird also auch durch den Grad der Komplexbildung bestätigt. Das $Ag^{\cdot}$ ist um ein geringes edler, als das Ion des einwertigen Kupfers.

Einfluſs von $Cu^{\cdot\cdot}$.

Schon vor der Untersuchung des zweiwertigen Cu konnte man mit ziemlicher Bestimmtheit behaupten, dafs dieses Ion weniger elektropositiven Charakter haben würde, als das einwertige $Cu^{\cdot}$. Zu diesem Schlusse führen einerseits theoretische Erwägungen, denn man kann sich leicht vorstellen, dafs das mit der doppelten elektrischen Ladung versehene Metallatom leichter geneigt ist, dieselbe abzugeben, als das mit nur einer Ladung versehene. Andererseits kommt man zu diesem Schlusse durch Analogie im Verhalten der

übrigen Metalle. Den schwächsten elektropositiven Charakter haben die hochwertigen Metalle, z. B. das vierwertige Zinn, Wismut, Uran, die Metalle der Platingruppe u. s. w. Ferner schwächt sich bei Metallen wechselnder Valenz der metallische, also elektropositive, Charakter mit zunehmender Valenz ab, was sich darin äufsert, dafs vielfach die höchsten Oxydationsstufen ausgesprochene Säuren sind. Bei der Untersuchung des zweiwertigen Kupfers fragt es sich nur, ob der Grad seiner Elektroaffinität noch unter dem des Silbers steht, oder ob es zwischen das Silber und das einwertige Kupfer einzureihen ist. Letzteres war zu erwarten nach der Zersetzungsspannung des $Ag^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$. Die betreffenden Zahlen sind:

$$Cu^{\cdot\cdot} = -0.34 \text{ Volt},$$
$$Ag^{\cdot} = -0.78 \text{ Volt}.$$

Es wurde eine Lösung von $CuSO_4$ in 1-n NH_3-Lösung hergestellt; die Konzentration wurde so gewählt, dafs 1 l der Flüssigkeit, wie bei dem Versuche mit AgCl, 0.0491 Mol Cu^{II} enthielt. Gleichzeitig wurde eine ammoniakalische Kupferlösung hergestellt, welche die doppelte Kupfermenge enthielt, also 0.0982fach normal an Cu^{II} war.

Die Untersuchung der beiden Lösungen geschah, um festzustellen, ob sich der Dampfdruck annähernd proportional mit der zugesetzten Salzmenge ändert. Bestätigte sich hierin die Vermutung, so konnte man die Dampfdrucke, die bei verschiedenen Metallkonzentrationen gemessen waren, auf gleiche Konzentration umrechnen. Die Dampfdruckmessung ergab folgende Resultate:

Tabelle 10.

1-n NH_3 + 0.0491 resp. 0.0982 Mol $CuSO_4$

0.0491-n	D	Im Mittel	Tensionsänderung
$CuSO_4$	10.95 10.98	10.96	— 2.49
0.0982-n	D	Im Mittel	Tensionsänderung
$CuSO_4$	8.435 8.424	8.43	— 5.02

Die Dampfdruckerniedrigung beträgt also von

0 Mol bis 0.0491 Mol Cu 2.49 mm
0.0491 „ „ 0.0982 „ „ 2.53 „

Dieses Resultat beweist, dafs man, wenigstens bei den angewandten geringen Metallkonzentrationen, eine Proportionalität zwischen der Dampfdruckänderung und der Menge des zugesetzten Komplexbildners annehmen kann, denn es entspricht der doppelten Cu-Menge auch die doppelte Tensionserniedrigung; die kleine Differenz ist wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen.

Man ist also berechtigt, die Dampfdrucke innerhalb enger Grenzen auf andere Konzentrationen umzurechnen. Ferner beweisen die gefundenen Resultate, dafs das zweiwertige $Cu^{\cdot\cdot}$ noch schwächeren elektropositiven Charakter hat, als das Silberion. Dies steht also im Widerspruche mit den Zahlen der Zersetzungsspannungen. Der Grund der gröfseren Neigung zur Komplexbildung beim $Cu^{\cdot\cdot}$ gegenüber dem $Ag^{\cdot}$ ist wohl wieder in den betreffenden Atomvolumen zu suchen. Die Zahlen derselben sind:

Cu = 7.1,
Ag = 10.2.

Dem Silber kommt also ein gröfseres Atomvolum zu, wie dem Kupfer. Die Komplexbildung ist ja, wie schon oben erwähnt, in hohem Mafse vom Atomvolum abhängig. Die Unterschiede der Atomvolumina werden noch dadurch erhöht, dafs das kleinere Cu-Atom die doppelte Ladung aufzunehmen hat, wie das Ag-Atom.

Einfluſs von $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$.

Die Versuche mit diesen beiden Zwillingselementen bildeten den Schlufs der Untersuchungen über die NH_3-Additionsfähigkeit der Metallionen. Es wurden die Sulfate beider Metalle benutzt und zwar $ZnSO_4 7H_2O$ und $3(CdSO_4)8H_2O$.

In der zuerst versuchten Konzentration von 0.02 Normalität löste sich nur das Zinksulfat, während das Cadmiumsalz sich nicht quantitativ im Ammoniak löste. Es wurden daher beide Metallsalze in 0.01facher Normalität verwandt. Das Cadmiumsulfat löste sich auch in dieser geringen Konzentration erst nach langem Schütteln und tagelangem Digerieren im Thermostaten. Der Grund für

die so schwierig vor sich gehende Komplexbildung des Cadmiums liegt vielleicht darin, dafs dieses Salz schon in wässeriger Lösung komplex ist,[1] was man aus der merkwürdigen Konstitution des Hydrates $CdSO_4{}^8/_3H_2O$ schliefsen kann, ferner aus seiner geringen elektrolytischen Dissoziation.

Die NH_3-Dampfdrucke waren:

Tabelle 11.

1-n NH_3 + 0.01 Mol RSO_4 (25°)

0.01 Mol	D	Im Mittel	Tensionsänderung
$ZnSO_4$	12.99 13.03	13.01	− 0.44
$CdSO_4$	12.94 12.93	12.93	− 0.52

Die Zahlen lehren, dafs Zn und Cd einander sehr nahe stehen, wofür auch das übrige chemische Verhalten der beiden Metalle spricht. So sind z. B. die Bildungswärmen der Chloride:

$$ZnCl_2 = 97.2 \text{ Cal}$$
$$CdCl_2 = 93.2 \quad \text{„}$$

Die Zersetzungsspannungen geben uns ein ganz anderes Bild von dem Verhältnis beider Elemente zu einander. Die betreffenden Zahlen sind:

$$Zn^{\cdot\cdot} = + 0.74 \text{ Volt}$$
$$Cd = + 0.38 \quad \text{„}$$

Das Cadmium ist also, nach dem Grade der Komplexbildung beurteilt, nur wenig edler als das Zink.

Um die Resultate der Dampfdruckänderungen ΔD, welche durch Zusätze zum Ammoniak hervorgerufen wurden, übersichtlicher zu gestalten, sind in der folgenden Tabelle noch einmal die zugesetzten Salze mit ihren molekularen Konzentrationen und den dazu gehörigen ΔD-Werten zusammengestellt:

(Siehe Tabelle 12, S. 36).

[1] Siehe Abegg u. Bodländer, l. c S. 473.

Tabelle 12.

Zusatz	Mol / Liter	ΔD	Zusatz	Mol / Liter	ΔD
NaOH	0.4	+1.51	$BaCl_2$	0.4	−0.02
NH_4Cl	0.4	+0.09	$SrCl_2$	0.4	−0.29
NH_4NO_3	0.4	−0.02	$CaCl_2$	0.4	−0.77
NH_4J	0.4	−0.25	$MgCl_2$	0.4	−2.01
NH_4CNS	0.4	−0.27	AgCl	0.0491	−1.39
$(NH_4)_2SO_4$	0.4	+0.97	CuCl	0.02	−0.44
$(NH_4)_2C_2O_4$	0.4	+0.82	$CuSO_4$	0.0491	−2.49
$(NH_4)_2C_4H_4O_6$	0.4	+0.38	$CuSO_4$	0.0982	−5.02
KCl	0.4	+1.00	$ZnSO_4$	0.01	−0.44
NaCl	0.4	+0.79	$CdSO_4$	0.01	−0.52

III. Statische Dampfdruckmessung.

Apparat und Meſsmethode.

Es erschien wünschenswert, die mittels der dynamischen Methode gemessenen Dampfdruckzahlen durch eine statische Methode zu bestätigen, um festzustellen, inwieweit die gefundenen Zahlen Anspruch auf Genauigkeit machen können. Ein schlechtes Übereinstimmen beider Methoden würde natürlich die relativen Zahlen der gemessenen Dampfdrucke und die daraus gezogenen Folgerungen nicht tangieren.

Die meisten statischen Methoden leiden nun teils an einer weitgehenden Umständlichkeit, oder an nicht unbeträchtlichen Fehlerquellen. Es galt daher, einen Apparat zu konstruieren, mittels dessen man schnell und ohne grofse Fehler relativ niedrige Dampfdrucke messen kann. Der zu diesem Zwecke konstruierte Apparat beruht auf folgendem Prinzip. Die beiden Phasen, d. h. die flüssige, deren Dampfdruck bestimmt werden soll, und die von Dampf freie Gasphase, befinden sich zusammen in einem abgeschlossenen Raume, aber getrennt von einander unter gleichem Drucke. Nachdem man die Kommunikation beider Phasen hergestellt hat, addiert sich zu dem vorher vorhandenen bekannten Drucke noch der Dampfdruck der Flüssigkeit, der nunmehr direkt manometrisch gemessen werden kann.

Die Konstruktion des angewandten Apparates ergiebt sich aus der Zeichnung.

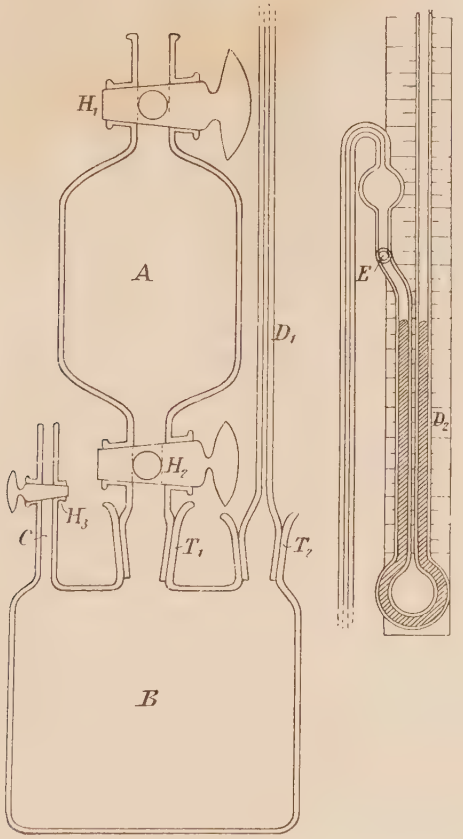

Fig. 5.

A ist ein cylindrisches Gefäfs, das sich oben und unten zu 1.2 cm weiten Rohren verjüngt, die durch Glashähne verschlossen werden können. Dies Gefäfs dient zur Aufnahme der flüssigen Phase, die in unserem Falle die ammoniakalischen Lösungen bilden.

Das Gefäfs *A* wird mittels eines Glasschliffes in das untere Gefäfs *B* gesetzt. Der Tubus T_1, welcher den Schliff aufnimmt, ist trichterartig, damit man zum Zwecke besserer Dichtung den Schliff noch mit Marineleim verkitten kann.

Das untere Gefäfs *B* enthält aufser einem Ansatzrohr *C* noch einen Tubus T_2, der ebenfalls mittels Glasschliffes das Manometer-

rohr D_1 und D_2 aufnimmt. Letzteres geht so hoch hinauf, dafs man den Manometerstand, auch wenn sich der übrige Apparat vollkommen im Thermostaten befindet, noch bequem über dem Wasserspiegel ablesen kann.

Um den schädlichen Raum des Manometerrohres möglichst zu verringern, ist für das aufsteigende Rohr D_1 eine Kapillare gewählt. An das Manometerrohr ist bei E noch ein Ansatzrohr angesetzt, welches durch einen Hahn verschlossen werden kann. Dieses Ansatzrohr dient gemeinsam mit dem Rohre C dazu, um in den Raum B ein indifferentes Gas leiten zu können. wenn Dampfdrucke von oxydablen Flüssigkeiten gemessen werden sollen.

Die beiden Schenkel des Manometers D_2 liegen dicht neben einander; der Durchmesser der lichten Weite des benutzten Rohres beträgt 2.5 mm. Zur Messung der Niveaudifferenz dient eine Glasskala, welche an das Manometerrohr angekittet ist.

Als Manometerflüssigkeit wurde für kleinere Drucke nicht Quecksilber gewählt, da die Genauigkeit des Ablesens bei den kleinen Drucken wegen des hohen spezifischen Gewichtes des Quecksilbers nicht genügte. An Stelle des Quecksilbers wurde flüssiges Paraffin benutzt. Dasselbe hat einmal ein sehr geringes spezifisches Gewicht, und zwar bei Zimmertemperatur 0.882, andererseits wird es auch nicht von Ammoniak beeinflufst und besitzt keinen merklichen Dampfdruck. Es hat nur einen geringen Übelstand, dafs sich nämlich infolge der Viskosität des Paraffins der Niveauunterschied nicht schnell, sondern kriechend einstellt.

Die Messung der NH_3-Partialdrucke geschah mit dem beschriebenen Apparate in folgender Weise:

In das Gefäfs B wurden durch den Tubus T_2 einige Tropfen Wasser gebracht, damit sich das Gas mit Wasserdampf sättigte, darauf wurde das Manometerrohr aufgesetzt. Nunmehr geschah die Füllung des oberen Gefäfses mit der ammoniakalischen Flüssigkeit durch H_1 bei geschlossenem Hahne H_2, worauf der gesamte Apparat bis dicht über den Hahn H_1 in den Thermostaten versenkt wurde. Der Hahn H_1 mufste noch einige Zeit offen bleiben, damit die Flüssigkeit Gelegenheit hatte, sich infolge der Temperaturerhöhung auszudehnen. Ebenso blieb der Hahn H_3 noch eine Zeit lang geöffnet, damit die Luft sich ausdehnen konnte. An C war vorher ein Schlauch angesetzt, der B durch den Thermostaten mit der Atmosphäre verband.

Nachdem der Apparat die Temperatur des Bades angenommen hatte, was nach ungefähr 5 Minuten der Fall war, wurden H_1 und H_3 geschlossen und der Manometerstand abgelesen. Hatte der Apparat vollkommen die Temperatur des Thermostaten angenommen, so blieb das Manometer auf 0 stehen. Infolge der geringen Temperaturschwankungen des Thermostaten schwankten die Werte des abgelesenen Manometerstandes um ca. $\pm$ 1 mm Paraffin. Es wurde der Mittelwert benutzt.

Nach dem Konstantwerden dieses Mittelwertes wurde der Hahn H_2 geöffnet; die Flüssigkeit floſs infolgedessen in das Gefäſs B, während gleichzeitig Luft nach A aufstieg.

Vorher angestellte Versuche ergaben, daſs der Hahn H_2 eine Bohrung von mindestens 1 cm haben muſs, wenn gleichzeitig Luft und Flüssigkeit hindurchgehen soll. Bei einer engeren Bohrung blieb die Flüssigkeit in dem oberen Gefäſse stehen.

Nach dem Öffnen von H_2 begann das Paraffinmanometer zu steigen, und nun muſste man wieder einige Minuten warten, bis der Mittelwert der Schwankungen konstant geworden war. Die Anzahl der Millimeter der Paraffinsäule wurde dann mit $\frac{0.882}{13.6} = 0.06485$ multipliziert, um sie in mm-Quecksilbersäule umzurechnen.

Zu dem so berechneten Drucke war noch ein Druck hinzuzuaddieren, der sich aus folgenden Erwägungen ergab. In dem Gefäſse B befand sich vor der Öffnung des Hahnes H_2 Wasserdampf von der Tension der angewandten Temperatur, also bei 25° = 23.5 mm. Öffnete man den Hahn H_2, so blieb der Wasserdampfdruck nicht derselbe, denn nunmehr war die Atmosphäre über der Flüssigkeit gesättigt mit dem Wasserdampfe einer wässerigen Lösung, in der sich n Mol gelöster Substanz pro Liter befanden. Nun erniedrigt aber 1 Mol/Liter eines gelösten Stoffes den Dampfdruck des Lösungsmittels um ca. 2%. Um diese Prozente der Wasserdampftension erschien also der gemessene NH_3-Druck zu klein. Es muſste also zu dem gemessenen Dampfdrucke pro Mol NH_3 z. B. bei 25° 0.5 mm Hg hinzuaddiert werden. Bei dieser Korrektion kann die geringe Ionenspaltung des NH_3, welche die Zahl der Moleküle ja vermehrt, auſser Acht gelassen werden.

Auſserdem war noch eine Korrektion des Druckes vorzunehmen, welche die Ausdehnung des Gasvolums beim Steigen der Paraffinsäule nötig machte.

Die so ermittelten Korrektionen betragen bei Anwendung des Paraffinmanometers einige Zehntel Millimeter bei den Drucken der bisherigen Gröfsenordnung. Wendet man Quecksilbermanometer an, so kann die letzte Korrektion wegfallen.

Die Anwendung des beschriebenen Apparates ist natürlich nicht auf Messung von NH_3-Drucken beschränkt, es lassen sich mit diesem Apparate Dampfdrucke der verschiedensten Flüssigkeiten bei nicht zu hoher Temperatur messen. Ferner könnte er auch zur Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung von Lösungsmitteln durch gelöste Stoffe verwandt werden. Bei Anwendung des Paraffinmanometers beträgt die Genauigkeit der Messung mindestens 0.01 mm.

Ein ähnlicher Apparat zu Dampfdruckmessungen wurde, wie sich nachträglich herausstellte, von Dolezalek[1] konstruiert, doch ist die Ähnlichkeit mehr äufserlich, als prinzipieller Natur. Der betreffende Apparat besteht auch aus zwei über einander liegenden Gefäfsen, deren Verbindung abgeschlossen werden kann. Das Manometer, ein Wassermanometer, ist am oberen Gefäfse angebracht. Die Flüssigkeit, deren Dampfdruck gemessen werden soll, wird zunächst in das obere Gefäfs gebracht, so dafs sie etwa die Hälfte desselben anfüllt. Das darüber befindliche Gas wird unter Atmosphärendruck gestellt. Darauf läfst man die Flüssigkeit in das untere Gefäfs laufen und verschliefst die Verbindung wieder. Nunmehr läfst man aus einer Bürette, die an das obere Gefäss angeschlossen ist, eine Flüssigkeit in das obere Gefäfs laufen, welche den Dampf, dessen Druck gemessen werden soll, absorbiert. Man läfst soviel Flüssigkeit hinzu, bis wieder Atmosphärendruck im inneren Gefäfse herrscht, was man am Manometer abliest. Das Manometer dient also als Nullinstrument.

Aus dem Volum der zugelassenen Flüssigkeit kann man dann das Volum und damit den Teildruck des betreffenden Gases messen.

Wie man sieht, beschränkt sich also die Dampfdruckmessung mit diesem Apparate auf Messungen von Gasen, die absorbiert werden können, er ist also nicht so weitgehend in seiner Anwendung, wie der vorher beschriebene Apparat. Durch eine Vereinigung beider Apparate würden sich übrigens in einem Apparate gleichzeitig die Tensionen zweier verschiedenen Gase messen lassen. Um z. B. die Dampfdrucke von NH_3 und H_2S über Schwefelammoniumlösungen zu messen, würde man mit einem derartig kombinierten Apparate

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 331. 1898.

so verfahren, dafs man zuerst nach der ersteren Methode den Gesamtdruck beider Gase ermittelt, darauf nach der zweiten Methode aus dem oberen Gefäfse das NH_3 resp. H_2S durch ein geeignetes Absorptionsmittel entfernt und so den Dampfdruck der einzelnen Komponenten ermittelt.

Mit grofsem Vorteil würde sich der angegebene Apparat auch zu einer Differentialmefsmethode von Druckdifferenzen eignen, wenn man an die offene Seite des Manometerrohres symmetrisch einen zweiten Apparat AB anlegt, der die Vergleichstension erzeugt.

Vergleich der Resultate der statischen Methode mit denen der dynamischen Methode.

Nach der statischen Methode wurden nun zwei Messungen angestellt, um die Resultate zu kontrollieren, die nach der dynamischen Methode gefunden wurden. Es wurden mittels Paraffinmanometers die Dampftensionen von 1-n und 0.5-n NH_3 bei 25° gemessen. Die Resultate waren:

Tabelle 13.

NH_3-Normalität	D nach der stat. Methode mm	D nach der dyn. Methode mm
1	13.4	13.45
0,5	6.5	6.54

Die Zahlen beweisen, dafs die Versuchsergebnisse beider Methoden in vollkommen befriedigender Weise in Übereinstimmung sind. Die statische Methode giebt den Druck um etwa 0.05 mm niedriger an.

NH_3-Partialdrucke von konzentrierteren Lösungen.

Nunmehr wurden mittels der statischen Methode die NH_3-Partialdrucke über wässerigen NH_3-Lösungen höherer Konzentrationen bestimmt, um zu ermitteln, ob auch auf derartige Lösungen das Henry'sche Verteilungsgesetz anwendbar ist. Da es sich um ziemlich hohe Drucke handelte, so wurde nicht das Paraffinmanometer benutzt, sondern an dessen Stelle ein Quecksilbermanometer gesetzt.

Zuerst wurde versucht, den Druck von konzentriertem Ammoniak zu messen, welches ca. 13.5 Mol NH_3 im Liter enthält. Der Druck war so stark, dafs das angewandte Manometer nicht

genügte, sondern alles Quecksilber hinausgeschleudert wurde. Extrapoliert man den Wert aus den später gemessenen, so findet man ungefähr $^1/_3$ Atmosphäre.

Es wurden nun die Drucke von drei verschiedenen Konzentrationen gemessen. In der Tabelle sind noch die Drucke von 1-n und 0.5-n NH_3 angegeben, um die Änderung des Verteilungskoëffizienten[1] von NH_3 zwischen Gasraum und Wasser zu zeigen.

Tabelle 14.

Normalität der NH_3-Lösung	Dampfdruck mm	Verteilungskoëffizient von NH_3 zw. Gasraum u. Wasser
0.5	6.5	0.000698
1.0	13.4	0.000720
3.22	48.5	0.000808
6.3	120.1	0.001024
8.26	173.9	0.001132

Der Verteilungskoëffizient des NH_3 zwischen dem Gasraum und Wasser ist also sehr klein, bedeutend kleiner, als der Verteilungskoëffizient zwischen vielen flüssigen Lösungsmitteln und Wasser. So wurde der Verteilungskoëffizient des NH_3 zwischen Chloroform und Wasser bei 25° von Hantzsch und Sebaldt[2] zu $\frac{1}{25.1} = 0.03984$ gefunden.

Zeichnet man die verschiedenen Dampfdrucke als Ordinaten auf und die Konzentrationen des NH_3 in der Lösung als Abscissen, so erhält man folgende Kurve:

(Siehe Kurve, Seite 43.)

Tabelle und Kurve lassen erkennen, daſs sich der Henry'sche Verteilungssatz auf wässerige Ammoniaklösung nicht anwenden läſst. Annähernd konstant ist das Verteilungsverhältnis des NH_3 zwischen Luft und Wasser nur bei Konzentrationen des NH_3, die unterhalb

[1] Das ist das Verhältnis von Mol NH_3 im Liter Gasraum: Mol NH_3 im Liter Lösung, welches konstant sein sollte, wenn das Henry'sche Gesetz streng giltig wäre.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 258, 1899.

1-*n*facher Normalität liegen. Für die bedeutende Änderung des Verteilungsverhältnisses kann man unmöglich den Grund in einer weitgehenden Zurückdrängung der Dissoziation von NH_4OH suchen, denn diese Annahme würde in Anbetracht des geringen Dissoziationsgrades des Ammoniaks nicht entfernt ausreichen, die Zunahme[1] des Verteilungskoeffizienten auf fast das Doppelte zu erklären. Die

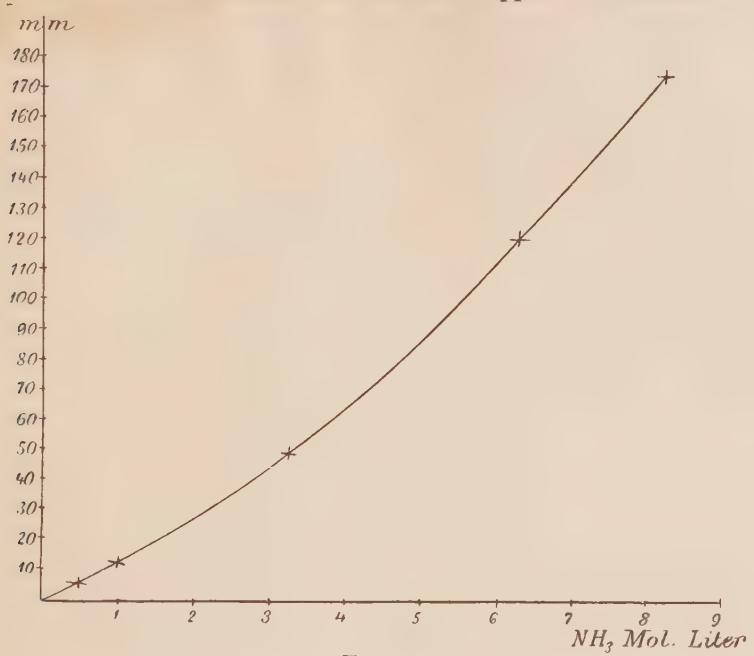

Fig. 6.

Ungültigkeit des Henry'schen Gesetzes entspringt sicherlich im wesentlichen dem Umstande, dafs es sich bei den verschiedenen Konzentrationen des Ammoniaks nicht um das gleiche Lösungsmittel handelt. Nur bei geringen Konzentrationen kann man von einer Lösung von NH_3 in Wasser sprechen. In Ammoniaklösungen höherer Konzentrationen ist das Wasser durch die Menge des aufgenommenen NH_3 bereits derart verändert, dafs man bei weiterer Zuführung von NH_3 nicht von einer Lösung in Wasser, streng genommen, reden kann.

Dafs bei dem bescheunigten Ansteigen der Dampfdrucke mit der Konzentration des Ammoniaks auch die Änderung des Dissoziationsgrades eine Rolle spielt, beweist folgender Umstand. Die Kurve steigt bis zu einem Punkte, der ungefähr einer 3.5fachen Normalität

[1] D. i. eine Abnahme der relativen Wasserlöslichkeit des NH_3.

des Ammoniaks entspricht, ziemlich gleichmäfsig an, um von diesem Punkte an schneller aufwärts zu streben. Die Konzentration von ca. 3.5facher Normalität zeichnet sich aber nach den Untersuchungen Kohlrauschs[1] und Goldschmidts[2] auch dadurch aus, dafs sie den maximalen Wert der Leitfähigkeit besitzt. Es ist nämlich bei Untersuchungen über das Leitvermögen wässeriger Ammoniaklösungen gefunden, dafs das Ammoniak nur in seinen allerverdünntesten Lösungen dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetze gehorcht; Lösungen, die stärker als ca. 3.5fach normal waren, zeigen direkt ein abnehmendes Leitvermögen.

Der Zusammenhang dieser beiden Erscheinungen erklärt sich leicht so, dafs anfänglich mit der fortschreitenden Konzentration des NH_3 die Ionisation des NH_3 gleichen Schritt hält mit der Lösung des NH_3 als Gas, dafs aber dann von einer Konzentration an, die einer 3.5fachen Normalität des NH_3 entspricht, die Ionisation abnimmt; dies bedeutet eine Vermehrung des Ammoniaks, welches allein für den Dampfdruck in Betracht kommt. Der Umstand, dafs mit dem Ansteigen der Konzentration des NH_3 über 3.5fache Normalität keine Vergröfserung der Leitfähigkeit, sondern ein Zurückgehen derselben beobachtet wurde, wird allerdings von Goldschmidt darauf zurückgeführt, dafs durch die steigende Konzentration des NH_3 in der Lösung die Wanderungsgeschwindigkeit der $NH_4^{\cdot}$ bedeutend verringert wird, eine Annahme, die an Wahrscheinlichkeit gewinnt durch die Thatsache, dafs jedes pro Liter gelöste Mol NH_3 die innere Reibung der Flüssigkeit um ca. 3 % erhöht, doch schliefst das eine Verminderung der Ionenkonzentration nicht aus.

NH_3-Druck bei Zimmertemperatur (14.6 °).

Den Schlufs der Untersuchungen bildete eine Dampfdruckbestimmung von 1-*n* NH_3 bei Zimmertemperatur nach der statischen Methode. Die Temperatur betrug 14.6 °.

Der NH_3-Dampfdruck ergab sich zu: D = 7.64 mm.

Trägt man diesen Dampfdruckwert mit den schon früher bei 23 °, 25 ° und 27 ° gemessenen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man die Dampfdruckkurve für diesen Temperaturbereich.

---

[1] Siehe Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen etc. Tab. 1 c, § 158.

[2] *Phys. Zeitschr.* 1. Jahrg. **26**, 287—289.

Die Kurve verläuft innerhalb dieser engen Temperaturgrenzen nur schwach nach oben gekrümmt, der Temperaturkoeffizient von D pro 1^0 zwischen 14.6^0 und 23^0 berechnet sich zu 0.52 mm, der 23^0 und 27^0 war 0.67 mm.

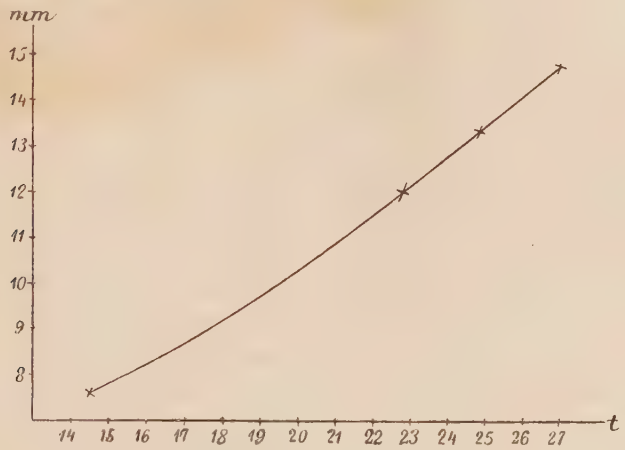

Fig. 7.

IV. Zusammenstellung der gefundenen Resultate.

1. Auf den Dampfdruck des Ammoniaks haben die Vermehrung der OH′ und die äquivalente Vermehrung der $NH_4^{\cdot}$ in wässerigem Ammoniak gänzlich verschiedenen Einfluſs.

Die Zufuhr der OH′ erhöht den Dampfdruck beträchtlich; diese Thatsache erklärt sich zum Teil aus der Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation des Ammoniaks, zum Teil aus der physikalischen Veränderung des Lösungsmittels durch die zugesetzte Substanz.

Der Zusatz von $NH_4^{\cdot}$ wirkt verschieden, je nachdem man Ammonsalze ein- oder zweibasischer Säuren anwendet. Erstere erniedrigen, letztere erhöhen den Partialdruck.

Für die Erniedrigung des Dampfdruckes durch Zusatz von NH_4-Salzen einbasischer Säuren und das entgegengesetzte Verhalten der Ammonsalze zweibasischer Säuren konnte vorläufig keine exakte Erklärung gegeben werden.

Auch dem Anion der zugesetzten Salze kommt ein Einfluſs auf den Dampfdruck des NH_3 zu, und zwar sinkt letzterer mit abnehmender Elektroaffinität des Anions.

2. Die Messung der Ammoniakpartialdrucke ammoniakalischer Metallsalzlösungen ist geeignet zur Bestimmung des Elektroaffinitätsgrades der Metallionen. Je schwächer das entsprechende Radikal ist, um so gröfser ist, hauptsächlich infolge Addition von NH_3, die Depression des NH_3-Partialdruckes. Der Grad der Neigung zur Komplexbildung wächst also mit der edleren Natur der Metalle.

3. Die gefundenen Resultate stehen nicht immer im Einklang mit den aus den Zersetzungsspannungen der Metallionen zu machenden Folgerungen (cf. Ag und Cu).

Es scheint, dafs die Neigung zur Komplexbildung hauptsächlich eine Funktion des Atomvolums der Elemente ist. Sehr deutlich zeigt sich diese Beziehung beim Vergleich der Atomvolumina der Erdalkalien mit den entsprechenden Ammoniakpartialdrucken.

4. Das Verteilungsverhältnis des Ammoniaks zwischen dem Gasraume und Wasser ist bei verschiedenen Konzentrationen nicht konstant. Zum Teil erklärt sich diese Inkonstanz aus der bei steigender Konzentration stets geringer werdenden Ionisation des Ammoniaks, zum Teil aus dem Umstande, dafs in Ammoniaklösungen höherer Konzentrationen das Wasser als Lösungsmittel für NH_3 durch die Menge des bereits aufgenommenen NH_3 derartig verändert ist, dafs ihm ein stets geringer werdendes Lösungsvermögen für Ammoniak zukommt.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Gaus, evangelischer Konfession, wurde am 26. Oktober 1876 zu Braunschweig als Sohn des jetzigen Postdirektors Wilhelm Gaus geboren. In Berlin besuchte ich die Elementarschule und in Mülheim am Rhein bis Obertertia das Realgymnasium. Den weiteren Unterricht genofs ich auf dem humanistischen Gymnasium zu Sorau N.-L., welches ich Ostern 1896 mit dem Zeugnis der Reife verliefs. Ich widmete mich dem Studium der Chemie und zwar zwei Semester an der Technischen Hochschule in Braunschweig, ein Semester an der Universität Berlin und fünf Semester an der zu Breslau. Das Verbandsexamen bestand ich am 31. Mai 1899 und das Examen rigorosum am 12. Juli 1900.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Ahrens, Bäumker, Blasius, Brunner, Cohn †, Fischer, Freudenthal, Heydweiller, Küster, Kloos, Ladenburg, Lüderssen, Lüdicke, Marckwald, O. E. Meyer, Otto †, Pax, Peukert, Poleck, Riesenfeld, Scholtz, Weber, Wernicke.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die Eigenschaft von Bariumchlorid und anderen anorganischen Verbindungen, Becquerelstrahlen auszusenden, beruht darauf, dafs diesen Körpern eine Verbindung eines neuen Elementes beigemischt ist; gegenteilige Ansichten beruhen auf Irrtum.

2. Die Existenz kondensierter Ringe mit Paraverkettungen mufs noch als zweifelhaft angenommen werden.

3. Die Ansicht Hantzsch's über die Konstitution der Diazokörper entspricht am besten den Thatsachen.